

钛酸纳米管的化学修饰及发光性能的稳定化*

张兴堂 王玉梅 张春梅 蒋晓红 田宝丽 李蕴才 黄亚彬 杜祖亮**

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001)

摘要 钛酸纳米管表面富有羟基, 利用十六醇与 Ti-OH 发生脱水反应对钛酸纳米管进行化学修饰. 通过透射电子显微镜、红外光谱和荧光光谱等方法研究了表面修饰对钛酸纳米管的结构及光学性质的影响. 与未修饰的钛酸纳米管相比, 不溶于有机溶剂的钛酸纳米管修饰后溶于氯仿、甲苯中, 为进一步用 LB 膜技术组装钛酸纳米管提供了条件, 并且钛酸纳米管表面修饰的有机层有效抑制了纳米管表面对水的吸附, 解决了钛酸纳米管在空气中久置或有水气氛下特殊的可见区吸收和荧光发光现象受到影响的问题, 使钛酸纳米管的发光性质稳定, 为钛酸纳米管的广泛应用奠定了基础.

关键词 钛酸纳米管 表面修饰 荧光

1998 年日本的 Tomoko Kasuga 首先采用强碱处理 TiO_2 纳米微粒, 获得了一种新型的管状纳米结构材料^[1,21], 并认为这种纳米管的成分是 TiO_2 . 由于 TiO_2 在光电材料、光催化等领域具有广泛而重要的应用, 该方面的工作很快引起了人们的兴趣, 许多小组也开展了这方面的研究^[3~28], 主要工作都集中在对这种新型纳米管状材料的结构和组成以及形成机理研究等方面. 对其组成和形成机理曾有不同的看法. 在早期的工作中大都认为其成分为 TiO_2 ^[1~4,6~8,12~14], Du 和 Peng 等人认为得到的纳米管不是 TiO_2 , 而是 TiO_x ^[9], 之后又确定为 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ^[10,11,15], Sun 和 Li 等的进一步实验认为得到的是 $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($x \approx 0.75$)^[16], Ma 等认为管状结构是从 $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ ($x \approx 0.7$, $\square$: 氧

空位) 形成的^[18], 而 Nakahira 等认为是从 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 形成^[20]. 对纳米管的制备条件及成长机理也同样得到了广泛研究^[9~25]. 我们实验室也开展了该方面的工作^[3,4,17,23~25,28], 通过改进实验方法得到了直径更小的纳米管状材料, 管内径可达 4~6 nm. 通过成分分析证实这种管的成分是钛酸纳(分子式为 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$)^[17], 经盐酸处理后可转变为钛酸 ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$)^[17,23~25,28], 同时也提出了一种新的生长机制. 确定的结论需要做进一步细致的工作.

与此同时有关这类纳米管状材料的性能方面的研究也已开展^[3,7,8,20,23~25]. 我们发现这种钛酸纳米管具有较高的光催化活性^[3]和强而特殊的可见区吸收和光致发光现象^[23, 24], 并且通过电子自旋共振(ESR)

2005-01-15 收稿, 2005-03-29 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 90306010, 20371015)和重大基础研究("973")前期专项(批准号: 2002CCC02700)资助项目

** 联系人, E-mail: zld@henu.edu.cn

谱初步判定这种特殊的光学性质来源于一种捕获了一个电子的“氧空位”^[23], 这种“氧空位”是在纳米管结构脱水过程中所形成的。

然而, 接下来的研究发现在水气氛下, 纳米管的光学性质尤其发光特性会受到较大影响, 在较短时间内, 其荧光强度显著降低且荧光峰不再随激发光波长改变而移动, 在空气中久置也会出现类似现象。要稳定其光学特性, 需要对其表面进行化学修饰。

另外一方面, 精确控制一维纳米材料的有序排列, 构造特定结构的纳米单元, 是发展纳米器件的前提和基础^[29-33]。除了采用纳米刻蚀和模板微流等方法外^[30,31], LB技术和自组装技术也是较常采用的手段^[32,33]。而后者往往要求材料能够在有机溶剂中溶解或良好分散。一维纳米材料的表面修饰正是为了满足对其进行纳米有序组装的这一需求。目前该方面主要工作集中在碳纳米管的表面修饰改性上^[34,35], Li等人也报道了利用表面酯化反应在位合成氢氧化钪纳米管核壳结构^[36]的研究, 而由于钛酸纳米管的研究还刚刚开始, 对这类纳米管状材料的表面修饰的工作报道不多。Ide等用有机硅烷表面修饰层状的钛酸盐^[26], Tokudome和Miyauchi用TBAOH修饰的钛管和高分子阳离子聚合物通过交替沉积制成了钛管有机物混合薄膜^[27]。我们在前期工作中利用OTS也对钛酸纳米管进行了化学修饰^[28], 并利用自组装得到了直径几百纳米、长达几微米的束状结构。为了能更方便地对钛酸纳米管进行控制, 实现单根纳米管的组装, 在本工作中我们依据纳米管表面富羟基的特点, 选用十六醇对其进行修饰, 使其溶于有机溶剂。

结果表明该方法取得了良好的效果。修饰后的钛酸纳米管不仅溶于氯仿甲苯等有机溶剂中, 并且表面修饰层阻挡了钛酸纳米管表面对水的吸附, 使钛酸纳米管在空气中久置或水气氛下其特殊的可见区吸收和荧光现象仍然能够保持稳定, 为钛酸纳米管的进一步组装和应用提供了实验保证。

1 实验

1.1 试剂和仪器

十六醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 制备纳米管的原料 TiO_2 纳米微粒 P-25 购自德国

Degussa 公司, 粒径为 20 nm; 甲苯, 分析纯, 洛阳化学试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 天津试剂三厂; 盐酸, 分析纯, 河南开封试剂厂; 去离子水, 自制。

使用日本 JEM-100CXII (100 kV) 和 JEM-2010 (200 kV) 透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌; XRD 谱是在 Philips X'Pert Pro X 射线衍射仪上测定的; FTIR 光谱在美国 AVATAR360 FT-IR 光谱仪上测定, KBr 压片; 样品皆为粉末, 粉末被夹在两片石英玻璃间, 在美国 SPEX F212 型荧光分光光度计上常温下进行荧光光谱的测定, 激发光源为氙灯, 功率为 250 W, 波长范围为 200~900 nm, 狭缝 $S = 2$, 测试在水气氛下放置后的样品时 $S = 4$ 。

1.2 钛酸纳米管的制备及修饰

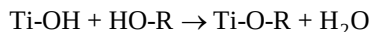
在聚四氟乙烯塑料烧杯中加入 40% NaOH (质量比)水溶液 300 mL, 油浴升温至 120℃(油温), 在磁搅拌下缓慢加入 4 g TiO_2 粉末, 保持搅拌, 恒温回流反应 24 h, 然后冷却至室温, 待固体沉淀物沉降后倒掉上层清液, 用去离子水洗涤固体沉淀物至 pH=7, 然后用 pH=1 的 HCl 水溶液搅拌浸泡数小时, 用去离子水洗至 pH 为 7 左右。保持温度 70℃~74℃在真空中干燥 48 h 即得到钛酸纳米管(样品 A)。样品 A 在甲苯中超声分散, 加入适量的十六醇, 水浴 95℃~100℃回流加热后, 除去沉淀, 自然干燥得到十六醇修饰的纳米管(样品 B), 样品 B 可溶于氯仿和甲苯, 且可长时间保存。

2 结果与讨论

2.1 结构、形貌分析

TiO_2 是由 TiO_6 八面体组成, 每个 Ti^{4+} 被 6 个 O^{2-} 包围, 形成 2 个 Ti-O 长键 4 个 Ti-O 短键。 TiO_2 颗粒经过 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 处理, 颗粒膨胀, 2 个 Ti-O 长键在 OH^- 离子的作用下断开, 4 个 Ti-O 短键不变, 片状物质形成并从 TiO_2 颗粒上剥离, 卷曲形成多层钛酸纳米管, Na^+ 和 -OH 在相邻层间存在; 经过 pH=1 的 HCl 水溶液处理, 转变成钛酸($\text{H}_2\text{TiO}_4(\text{OH})_2$)纳米管^[17]。目前虽然关于这类纳米管的成分和形成机理尚有不同的观点, 但都一致认为 TiO_2 在强碱作用下形成小碎片是关键的前提。这样实际上在管表面吸附有大

量-OH, 如图 1(a)所示. 钛酸纳米管管壁上富有羟基, 可以与十六醇发生脱水反应, 在钛酸纳米管上修饰一层有机层(如图 1(b)):



同时这种纳米管可以经脱水而被截断, 且形成特殊的氧空位^[23,24](图 1 中 I 区).

图 2 为钛酸纳米管修饰前后的TEM图像, (a)为未修饰的钛酸纳米管的TEM图, (b)为修饰后的钛酸纳米管的TEM图. 从图中可以看出, 修饰前后样品的管状结构没有发生明显的改变, 只是修饰后的部分纳米管被截断, 长度变短, 这应该是在修饰过程中, 纳米管结构持续脱水(图 1 方框中)而造成断裂的结果^[23,24]. 修饰前后XRD图谱没有发生变化(图略), 也说明修饰过程并未对纳米管的管状结构造成破坏. 同时我们也注意到, 修饰后的纳米管基本呈单根分散, 没有发生无序团聚, 也没有出现现象采用OTS修饰那样的有序自组装^[28], 这为下一步进行单根纳米管的组装与调控提供了保证. 对样品B来说, 由于纳米管表面的化学修饰层为单分子层, 且为碳氢化合物, 在TEM下很难被观察到. 因此我们做了红外光谱分析, 以确定钛酸纳米管表面是否修饰上了碳氢有机层.

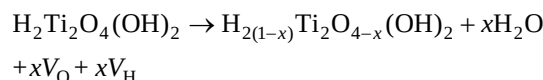
2.2 钛酸纳米管修饰前后的红外光谱分析

图 3 中 1 和 2 分别为钛酸纳米管修饰前后的红外光谱. 与未修饰的样品A相比, 修饰后的样品B在 1266, 2850 和 2920 cm^{-1} 处出现了新的振动峰. 2920

和 2850 cm^{-1} 的振动峰为亚甲基的伸缩振动^[37], 显然来源于十六醇的长碳氢链; 而在 1266 cm^{-1} 附近十六醇无吸收, 因此该振动峰只能来源于Ti-O-C键的振动^[38]. 这表明十六醇与Ti-OH发生了脱水反应, 从而被键合到了纳米管的表面. 修饰后的样品能够溶于氯仿、甲苯等有机溶剂, 为下一步的组装做了准备.

2.3 钛酸纳米管修饰前后的荧光光谱

新制备的钛酸纳米管具有强而特殊的可见区光发射, 图 4(a)是其(样品A)典型的在不同波长的可见光激发时的荧光光谱. 可以看到, 使用不同波长的可见光激发时, 能够得到不同的强发光谱带, 发光峰的位置随着激发光变化发生较大范围的移动. 当激发光从 420 nm 改变到 490 nm 时, 发光峰位能够从 490 nm 移动到 540 nm. 从图 4(a)插图中的激发光谱可以看出, 纳米管在 470 nm 左右存在着强的激发光谱带. 这说明这种特殊的发光是和纳米管在可见光区存在吸收相关的. 在前期工作中我们已对钛酸纳米管这种特殊的光学特性进行了初步研究, 结合ESR实验确定纳米管在可见区的光吸收和光发射来源于脱水所形成的特殊的氧空位^[23,24]:



当纳米管中氧空位达到一定的浓度时, 非简并的氧空位能级能够扩展成为有一定宽度的能带, 这种全新的能带处于 TiO_2 禁带内, 在可见光区出现宽

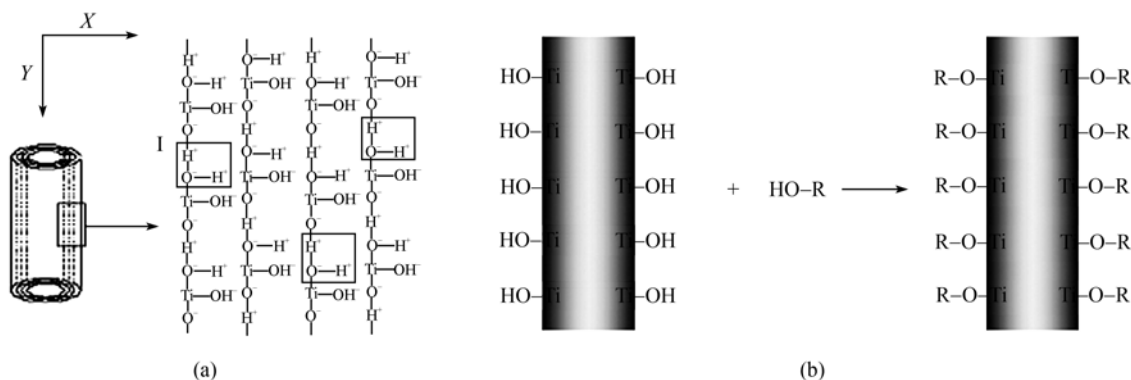


图 1 钛酸纳米管结构(a)及与十六醇发生表面脱水反应(b)的示意图

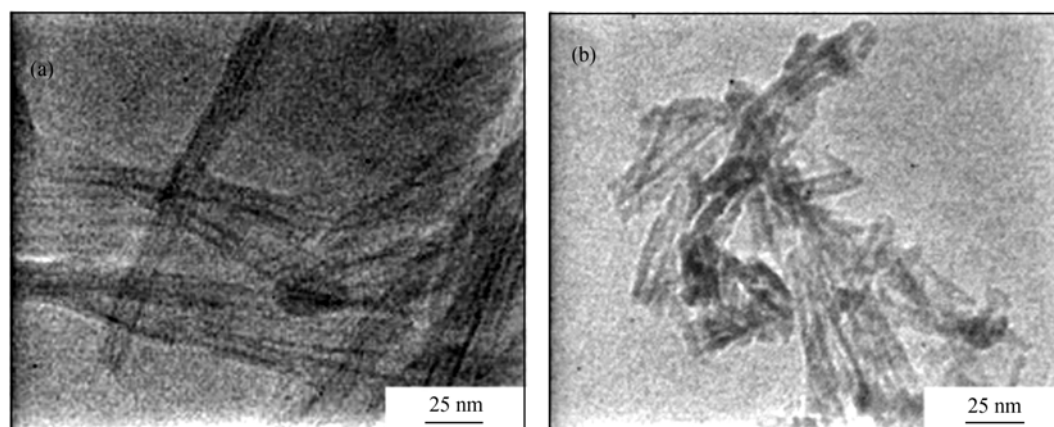


图2

(a) 钛酸纳米管(样品 A)的 TEM 图像; (b) 十六醇修饰后部分钛酸纳米管(样品 B)的 TEM 图像

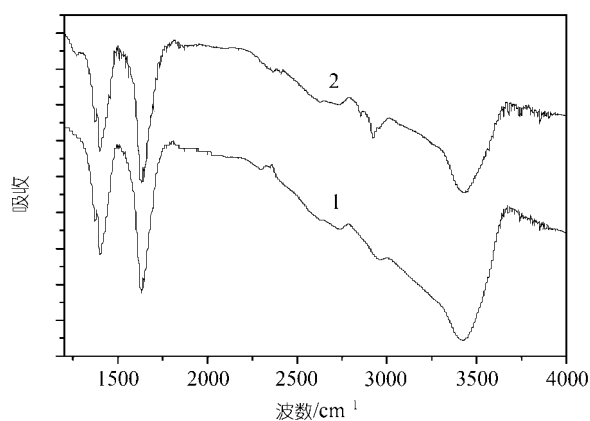


图3 钛酸纳米管修饰前(1)和十六醇修饰后(2)的红外光谱

范围的光吸收和光发射. 这种特殊的光学特征可望有特殊的应用, 进一步深入的工作正在开展.

然而在接下来的研究中我们发现, 水对纳米管的发光性质有很大影响, 当钛酸纳米管(样品 A)在水气氛下放置两周后, 它的激发和荧光光谱却发生了显著变化, 如图 4(b)所示. 从图中可以看到激发光谱中的峰位有了明显的移动, 由放置前的 470 nm 移动到了 410 nm 左右. 荧光光谱中, 只有在 400~420 nm 范围内激发时才能出现明显的峰位, 且发光峰位都处于 480 nm 左右; 当激发波长大于 420 nm 时, 已经观察不到发光峰. 与放置前相比钛酸纳米管宽覆盖范围的吸收和发光现象完全消失, 且发光强度降低

了近 2 个量级(实际上, 由于在水气氛下处理的样品荧光强度太低, 为了得到可比性的光谱, 在荧光测量中把 4 个狭缝从原来的 2 都增大到了 4). 为了进一步确认水的影响作用, 我们把水气氛下放置后的钛酸纳米管放入丙酮中长时间浸泡, 脱除表面吸附水后观察荧光光谱. 结果表明, 发光峰随着激发波长的改变而移动的现象重新出现, 且纳米管的发光强度增强. 采用 95℃~100℃热处理的方法对样品进行处理, 也得到类似的结果. 因此可以认定水的吸附是造成钛酸纳米管光谱改变的根本原因.

而采用十六醇进行表面修饰后, 钛酸纳米管(样品 B)的荧光光谱保持了发光峰随激发波长红移而红移的现象, 且在可见光区的响应范围进一步增宽(图 5). 而且即使在有水气氛中放置两个月, 这种特殊的发光特性仍然可以保持不变.

容易理解未修饰的纳米管的光学性质易于受到水的影响. 正如我们前面的工作所指出的, 钛酸纳米管这种特殊的光学特性来源于脱水所形成的特殊的氧空位^[17]. 对于未修饰的钛酸纳米管, 表面有大量 Ti-OH, 其中氧的两端分别是高价的金属离子和电荷小的氢离子, 结构不平衡, 表面能较大, 容易吸附水等极性物质. 而第一层物理吸附水的极化又会促进第二层甚至第三层物理吸附水的吸附, 导致纳米管表面吸附水层的增厚^[39], 将使氧空位钝化, 从而影响在可见光区的吸收和荧光特性. 在钛酸纳米管表面

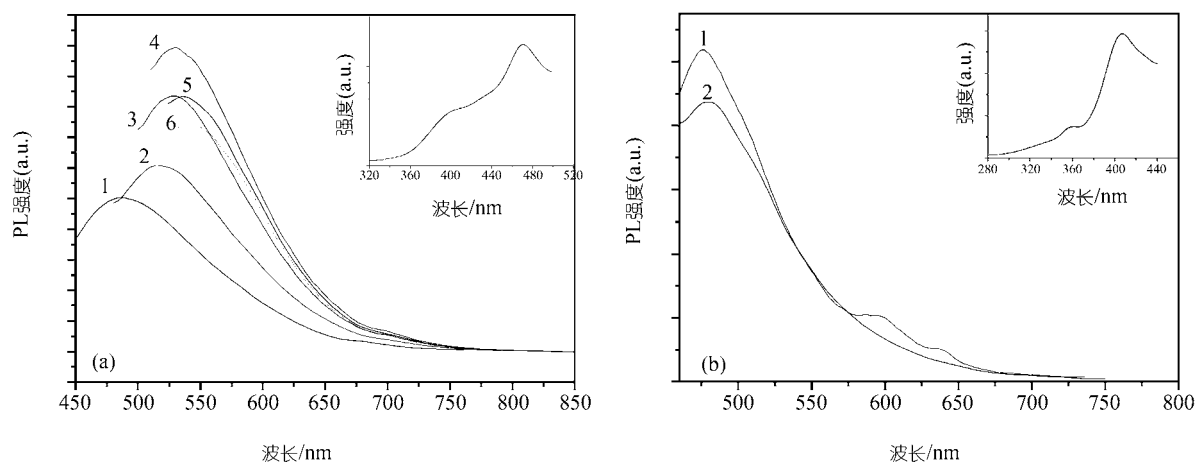


图 4

(a) 新制备的钛酸纳米管的荧光光谱及激发光谱($\lambda_{em}=540\text{ nm}$)(插图), 激发波长 1: $\lambda_{ex}=420\text{ nm}$; 2: $\lambda_{ex}=440\text{ nm}$; 3: $\lambda_{ex}=460\text{ nm}$; 4: $\lambda_{ex}=470\text{ nm}$; 5: $\lambda_{ex}=480\text{ nm}$; 6: $\lambda_{ex}=490\text{ nm}$. (b) 钛酸纳米管在水气氛下放置两周的荧光光谱及激发光谱($\lambda_{em}=480\text{ nm}$)(插图), 激发波长 1: $\lambda_{ex}=400\text{ nm}$; 2: $\lambda_{ex}=420\text{ nm}$

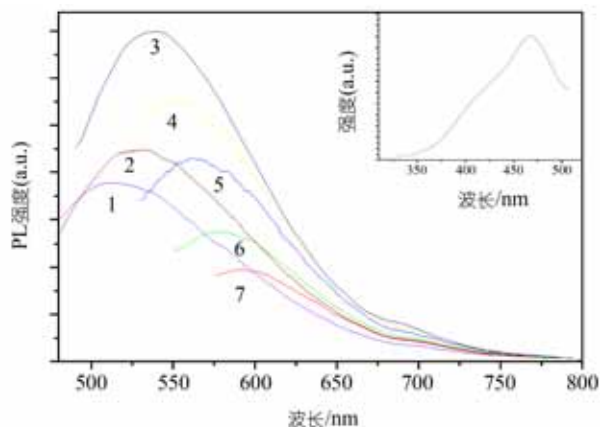


图 5 十六醇修饰后钛酸纳米管(样品 B)的荧光光谱及激发光谱($\lambda_{em}=540\text{ nm}$)

激发波长: 1, $\lambda_{ex}=420\text{ nm}$; 2, $\lambda_{ex}=440\text{ nm}$; 3, $\lambda_{ex}=460\text{ nm}$; 4, $\lambda_{ex}=480\text{ nm}$; 5, $\lambda_{ex}=500\text{ nm}$; 6, $\lambda_{ex}=520\text{ nm}$; 7, $\lambda_{ex}=540\text{ nm}$

修饰一层有机物, 正是阻止了纳米管表面对水的吸附, 避免了氧空位的钝化, 使钛酸纳米管这种在可见区的特殊的光谱特性得以稳定。

3 结论

用水热合成法制备了钛酸纳米管。通过十六醇与 Ti-OH 发生脱水反应对钛酸纳米管进行化学修饰, 使钛酸纳米管能够溶于氯仿、甲苯等有机溶剂, 为用 LB 技术进行纳米有序组装提供了可能性。同时有机

修饰层能够有效抑制纳米管表面对水的吸附, 可使纳米管的特殊的强可见区吸收和荧光发光特性即使在潮湿的气氛中也能长期保持稳定, 为钛酸纳米管的广泛应用提供了实验保证。

参 考 文 献

- 1 Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 1998, 14(12): 3160~3163 [\[DOI\]](#)
- 2 Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1307~1311 [\[DOI\]](#)
- 3 张顺利, 周静芳, 张治军, 等. 纳米管 TiO_2 的形貌结构和物理化学特征. *科学通报*, 2000, 45(10): 1104~1108
- 4 Seo D S, Lee J K, Kim H. Preparation of nanotube-shaped TiO_2 powder. *J Crystal Growth*, 2001, 229: 428~432 [\[DOI\]](#)
- 5 Zhu Y, Li H, Koltypin Y, et al. Sonochemical synthesis of titania whiskers and nanotubes. *Chem Commun*, 2001: 2616~2617
- 6 Zhang Q, Gao L, Sun J, et al. Preparation of long TiO_2 nanotubes from ultrafine rutile nanocrystals. *Chem Lett*, 2002, 226~227
- 7 Uchida S, Chiba R, Tomiha M, et al. Application of titania nanotubes to a dye-sensitized solar cell. *Electrochemistry*, 2002, 70(6): 418~420
- 8 Adachi M, Okada I, Ngamsinlapasathian S, et al. Dye-sensitized solar cells using semiconductor thin film composed of titania nanotubes. *Electrochemistry*, 2002, 70(6): 449~452
- 9 Du G H, Chen Q, Che R C, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2001, 79 (22): 3702~3704 [\[DOI\]](#)
- 10 Chen Q, Du G H, Zhang S, et al. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Cryst B*, 2002, 58(4): 587~593 [\[DOI\]](#)

- 11 Chen Q, Zhou W, Du G H, et al. Trititanate nanotubes made via a single alkali treatment. *Adv Mater*, 2002, 14(17): 1208~1211 [\[DOI\]](#)
- 12 Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes. *Chem Phys Lett*, 2002, 365: 427~431 [\[DOI\]](#)
- 13 Yao B D, Chan Y F, Zhang X Y, et al. Formation mechanism of TiO_2 nanotube. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(2): 281~283 [\[DOI\]](#)
- 14 Zhang J, Guo X, Jin Z, et al. TEM study on the formation process of TiO_2 nanotubes. *Chin Chem Lett*, 2003, 14(4): 419~422
- 15 Zhang S, Peng L M, Chen Q, et al. Formation mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(25): 256103-1~4
- 16 Sun X, Li Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chem Eur J*, 2003, 9(10): 2229~2238 [\[DOI\]](#)
- 17 Yang J, Jin Z, Wang X, et al. Study on composition, structure and formation process of nanotube $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Dalton Trans*, 2003, 3898~3901
- 18 Ma R, Bando Y, Sasaki T. Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chem Phys Lett*, 2003, 380:577~582 [\[DOI\]](#)
- 19 Wang W, Varghese O K, Paulose M, et al. A study on the growth and structure of titania nanotubes. *J Mater Res*, 2004, 19(2): 417~422 [\[DOI\]](#)
- 20 Nakahira A, Kato W, Tamai M, et al. Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources. *J Mater Sci*, 2004, 39: 4239~4245 [\[DOI\]](#)
- 21 Yuan Z Y, Su B L. Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires. *Colloids and Surfaces A*, 2004, 241: 173~183 [\[DOI\]](#)
- 22 Bavykin D V, Parmon V N, Lapkin A A, et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. *J Mater Chem*, 2004, 14: 3370~3377 [\[DOI\]](#)
- 23 Zhang S, Li W, Jin Z, et al. Study on ESR and inter-related properties of vacuum-dehydrated nanotubed titanic acid. *Solid State Chem*, 2004, 177: 1365~1371 [\[DOI\]](#)
- 24 Qian L, Jin Z, Zhang J, et al. Study of the visible-excitation luminescence of NTA- TiO_2 (AB) with single-electron-trapped oxygen vacancies. *Appl Phys A*, 2005, 80: 1801~1806 [\[DOI\]](#)
- 25 Zhang M, Jin Z, Wang X, et al. Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotube $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *J Mole Catal A: Chem*, 2004, 217: 203~210 [\[DOI\]](#)
- 26 Ide Y, Ogawa M. Surface modification of a layered alkali titanate with organosilanes. *Chem Commun*, 2003, (11): 1262~1263
- 27 Tokudome H, Miyauchi M. Titanate nanotube thin films via alternate layer deposition. *Chem Commun*, 2004, (8): 958~959
- 28 Zhang C, Jiang X, Tian B, et al. Modification and assembly of titanate sodium nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Eng Asp*, 2005, 257-258: 521~525 [\[DOI\]](#)
- 29 Hermanson K D, Lumsdon S O, Williams J P, et al. Dielectrophoretic assembly of electrically functional microwires from nanoparticle suspensions. *Science*, 2001, 294: 1082~1086 [\[DOI\]](#)
- 30 Messer B, Song J H, Yang P. Microchannel networks for nanowire patterning. *J Am. Chem. Soc*, 2000, 122(41): 10232~10233 [\[DOI\]](#)
- 31 Huang Y, Duan X, Wei Q, et al. Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science*, 2001, 291: 630~633 [\[DOI\]](#)
- 32 Kim F, Kwan S, Akana J, et al. Langmuir-Blodgett nanorod assembly. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(18): 4360~4361 [\[DOI\]](#)
- 33 Yang P, Kim F. Langmuir-Blodgett assembly of one-dimensional nanostructures. *Chemphyschem*, 2002, 3: 503~506 [\[DOI\]](#)
- 34 Gong X, Liu J, Baskaran S, et al. Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chem Mater*, 2000, 12(4): 1049~1052 [\[DOI\]](#)
- 35 Chen R, Zhang Y, Wang D, et al. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(16): 3838~3839 [\[DOI\]](#)
- 36 Li W, Wang X, Li Y. Single-step in situ synthesis of double bond-grafted yttrium-hydroxide nanotube core-shell structures. *Chem Commun*, 2004, 2: 164~165 [\[DOI\]](#)
- 37 Brandriss S, Margel S. Synthesis and characterization of self-Assembled hydrophobic monolayer coatings on silica colloids. *Langmuir*, 1993, 9: 1232~1240 [\[DOI\]](#)
- 38 义建军, 于 鹏, 许学翔, 等. 芳二酚-茂型钛配合物 $[\text{O},\text{O}]\text{CpTiCl}$ 的合成及其催化乙烯聚合性能研究. *高分子学报*, 2001, (3): 342~346
- 39 Agarwal S, Sharma G L, Manchanda R. Electrical conduction in $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin film MIS capacitor under humid conditions. *Solid State Communications*, 2001, 119: 681~686 [\[DOI\]](#)